

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0061654
Application Number

출원년월일 : 2002년 10월 10일
Date of Application OCT 10, 2002

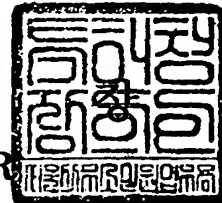
출원인 : 금호석유화학 주식회사
Applicant(s) KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD



2003 년 05 월 28 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.05.16
【제출인】	
【명칭】	금호석유화학 주식회사
【출원인코드】	1-1998-000303-2
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	김익환
【대리인코드】	9-1998-000140-1
【포괄위임등록번호】	2001-065928-9
【대리인】	
【성명】	신창준
【대리인코드】	9-2001-000376-7
【포괄위임등록번호】	2001-065929-6
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2002-0061654
【출원일자】	2002.10.10
【심사청구일자】	2002.10.10
【발명의 명칭】	3 원 블록 공중합체 및 제조방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-2002-0332224-24
【접수일자】	2002.10.10
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인 김익환 (인) 대리인 신창준 (인)

1020020061654

출력 일자: 2003/5/29

【수수료】

【보정료】 0 원

【추가심사청구료】 0 원

【기타 수수료】 0 원

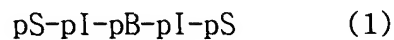
【합계】 0 원

【보정대상항목】 요약

【보정방법】 정정

【보정내용】

개시된 발명은 오중 블록 공중합체로서 하기 식(1)로 표시되고, 분자량은 50,000~400,000이고, 하기 식중 pB는 1,4 구조가 70%이상이며 pS의 함량은 10 ~ 50%이고, pB와 pI의 함량은 무게비로 $pB/pI \geq 1$ 임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체를 제공한다.



단, 식에서 pS는 비닐 방향족 중합체, pB는 부타디엔 중합체이고, pI는 이소프렌 중합체이다.

본 발명에 따르는 공중합체는 스티렌 중합체 블록과 부타디엔 중합체 블록 사이에 이소프렌 중합체 블록이 삽입된 구조를 가짐으로써, 높은 인장 강도를 가지고 있으며, 구성 요소의 함량의 변량이 가능하게 함으로써 용도에 따른 적절한 물성 구현을 가능하게 한다.

【보정대상항목】 발명(고안)의 명칭

【보정방법】 정정

【보정내용】

3원 블록 공중합체 및 제조방법{Ternary block copolymer and manufacturing method of the same}

【보정대상항목】 식별번호 1

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명은 비닐 방향족 중합체와 부타디엔 중합체로 구성되는 블록 공중합체에 관한 것으로서, 비닐 방향족 중합체와 부타디엔 중합체 블록에 이소프렌 중합체 블록이 첨가된 구조를 가지는 블록 공중합체에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 기계적 강도가 향상된 비닐 방향족 중합체와 부타디엔 중합체의 블록 공중합체에 관한 것이며, 블록 공중합체의 상대적 함량 조절에 의하여 열가소성 탄성체로서의 물성 구현이 용이한 블록 공중합체의 구조 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

【보정대상항목】 식별번호 6

【보정방법】 정정

【보정내용】

미합중국 특허 제 5,532,319호와 5,583,182호에 의하면 비닐 방향족-이소프렌 블록 공중합체에 부타디엔 블록을 도입하여 형성되는 (S-B-I)_nX형태의 3원 블록 공중합체를 사용하여 열 안정성을 향상시킴으로써 핫멜트 접착제 제조시에 시간에 따른 점도의 감소를 방지하는 방법을 제시하고 있다.

【보정대상항목】 식별번호 10

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기와 같은 본 발명의 목적은 오중 블록 공중합체로서 하기 식(1)로 표시되고, 분자량은 50,000~400,000이고, 하기 식중 pB는 1,4 구조가 70%이상이며 pS의 함량은 10 ~ 50%이고, pB와 pI의 함량은 무게비로 $pB/pI \geq 1$ 임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체에 의해 달성된다.

【보정대상항목】 식별번호 15

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명이 제시하는 블록 공중합체는 pS-pI-pB-pI-pS의 식으로 표시되는 5중 블록 공중합체이며, pS는 비닐방향족 중합체, pB는 부타디엔 중합체이고, pI는 이소프렌 중합체이며, 분자량은 50,000 ~ 400,000 의 범위이고, pB는 1,4구조가 70 %이상이며,

【보정대상항목】 식별번호 16

【보정방법】 정정

【보정내용】

비닐 방향족 중합체의 함량은 10 ~ 50%이며, pB와 pI의 함량은 무게비로 $pB/pI \geq 1$ 인 블록 공중합체이다.

【보정대상항목】 식별번호 23

【보정방법】 정정

【보정내용】

3원 블록 공중합체에서 비닐 방향족 중합체의 함량은 10~95% 이내에서 적용할 수 있으나, 적절한 기계적 강도와 용도를 위해서 바람직한 비닐 방향족 중합체인 pS 블록의 함량은 10~50%이며 더욱 더 바람직하기로는 10~35% 범위이다. 비닐 방향족 중합체 블록의 분자량은 특정한 값일 필요는 없으나, 기계적 물성과 일반적인 응용 물성을 유지하기 위해서는 5,000~30,000 정도의 범위에서 가능하며, 바람직하기로는 8,000~20,000 정도의 범위이다. 3원 블록 공중합체의 분자량은 50,000~400,000의 범위에서 가능하며, 바람직하기로는 80,000~300,000인 것이다.

【보정대상항목】 식별번호 24

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명이 제시하는 블록 공중합체의 제조방법은 오중 블록 공중합체로서 pS-pI-pB-pI-pS로 표시되며, pS는 비닐방향족 중합체, pB는 부타디엔 중합체이고, pI는 이소프렌 중합체이며, 분자량은 50,000 ~ 400,000 의 범위이고, pB는 1,4구조가 70 %이상이며, 비닐 방향족 중합체의 함량은 10 ~ 50%이며, pB와 pI의 함량은 무게비로 $pB/pI \geq 1$ 인 블록 공중합체로서,

【보정대상항목】 식별번호 32

【보정방법】 정정

【보정내용】

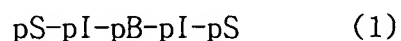
상기 중합 반응의 각 단계별 온도는 동일한 온도조건 또는 상이한 온도조건 모두에서 가능하며, 항온조건이나 단열조건 모두 가능하다. 가능한 반응온도의 범위는 $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ 이며, 바람직하기로는 $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 이다. 3원 블록 공중합체에서 커플링 반응 전후 모두 비닐방향족 함량은 10~95% 이내에서 적용할 수 있으나, 적절한 기계적 강도와 용도를 위해서는 비닐방향족 함량 10~50중량% 인 것이 바람직하며, 가장 바람직하기로는 10~35중량% 범위인 것이다. 비닐방향족 블록의 분자량은 특정한 값일 필요는 없으나, 기계적 물성과 응용물성을 유지하기 위해서는 5,000~30,000 정도의 범위에서 가능하며, 바람직하기로는 8,000~20,000의 범위이다. 커플링 반응 이후의 3원 블록 공중합체의 분자량은 50,000~400,000의 범위에서 가능하며, 바람직하기로는 80,000~300,000인 것이다. 커플링 율은 10~100% 이내에 적용 할 수 있으나, 균형적인 용도 적용을 위해서는 30~100%가 바람직하며, 가장 바람직한 것은 50~100% 범위인 것이다.

【보정대상항목】 청구항 1

【보정방법】 정정

【보정내용】

오중 블록 공중합체로서 하기 식(1)로 표시되고, 분자량은 50,000~400,000이고, 하기 식중 pB는 1,4 구조가 70%이상이며 pS의 함량은 10 ~ 50%이고, pB와 pI의 함량은 무게비로 $pB/pI \geq 1$ 임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체.



단, 식에서 pS는 비닐 방향족 중합체, pB는 부타디엔 중합체이고, pI는 이소프렌 중합체이다.

【보정대상항목】 청구항 4

【보정방법】 정정

【보정내용】

제 1항에 있어서, 상기 비닐 방향족 중합체의 함량은 10~35중량%임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체.

【보정대상항목】 청구항 6

【보정방법】 정정

【보정내용】

비활성 탄화수소계 용매에서 유기리튬 개시제를 사용하여 비닐 방향족 단량체를 첨가하여 소진될 때까지 중합하여 리빙 중합체를 합성하는 단계;

상기 리빙 중합체에 이소프렌 단량체를 첨가하고 소진될 때까지 중합하여 디블록 리빙 중합체를 합성하는 단계;

상기 디블록 리빙 중합체에 부타디엔 단량체를 추가로 첨가하여 소진될 때까지 중합하여 트리블록 리빙 중합체를 합성하는 단계; 및

상기 트리블록 리빙 중합체에 결합제를 첨가하여 커플링 반응을 실시하는 단계로 구성됨을 특징으로 하는 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한항에 기재된 3원 블록 공중합체를 제조하는 방법.

【서지사항】

【서류명】	서지사항 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.05.14
【제출인】	
【명칭】	금호석유화학 주식회사
【출원인코드】	1-1998-000303-2
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	김익환
【대리인코드】	9-1998-000140-1
【포괄위임등록번호】	2001-065928-9
【대리인】	
【성명】	신창준
【대리인코드】	9-2001-000376-7
【포괄위임등록번호】	2001-065929-6
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2002-0061654
【출원일자】	2002.10.10
【심사청구일자】	2002.10.10
【발명의 명칭】	3 원 블록 공중합체 및 제조방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-2002-0332224-24
【접수일자】	2002.10.10
【보정할 서류】	특허출원서
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	발명자
【보정방법】	정정
【보정내용】	
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이관영
【성명의 영문표기】	LEE, Kwanyoung
【주민등록번호】	590223-1051111

【우편번호】	305-330
【주소】	대전광역시 유성구 지족동 877번지 열매마을 아파트 505동 16 01호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김영진
【성명의 영문표기】	KIM,Young Jin
【주민등록번호】	660811-1110216
【우편번호】	302-170
【주소】	대전광역시 서구 갈마동 398-12번지 204호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김종근
【성명의 영문표기】	KIM, Jong-geun
【주민등록번호】	671224-1565730
【우편번호】	305-729
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 110-601
【국적】	KR
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조 의 규정예의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인 김익환 (인) 대리인 신창준 (인)
【수수료】	
【보정료】	0 원
【기타 수수료】	원
【합계】	0 원

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002. 10. 10
【발명의 명칭】	3 원 블록 공중합체 및 제조방법
【발명의 영문명칭】	Ternary block copolymer and manufacturing method of the same
【출원인】	
【명칭】	금호석유화학 주식회사
【출원인코드】	1-1998-000303-2
【대리인】	
【성명】	김익환
【대리인코드】	9-1998-000140-1
【포괄위임등록번호】	2001-065928-9
【대리인】	
【성명】	신창준
【대리인코드】	9-2001-000376-7
【포괄위임등록번호】	2001-065929-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이관영
【성명의 영문표기】	LEE, KWAN YOUNG
【주민등록번호】	590223-1051111
【우편번호】	305-330
【주소】	대전광역시 유성구 지족동 877번지 열매마을아파트 505동 1601호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김영진
【성명의 영문표기】	KIM, YOUNG JIN
【주민등록번호】	660811-1110216
【우편번호】	302-170
【주소】	대전광역시 서구 갈마동 398-12번지 204호
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

김종근

【성명의 영문표기】

KIM, JONG GEUN

【주민등록번호】

671224-1565730

【우편번호】

305-729

【주소】

대전광역시 유성구 전민동 청구나라아파트 110-601

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김익환 (인) 대리인
 신창준 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

19 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

11 항 461,000 원

【합계】

490,000 원

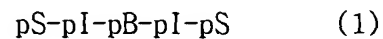
【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

개시된 발명은 오중 블록 공중합체로서 하기 식(1)로 표시되고, 하기 식중 pB는 1,4 구조가 70%이상이고 분자량은 50,000~400,000이며, pS의 함량은 10 ~ 50%이고, pB와 pI의 함량은 무게비로 $pB/pI \geq 1$ 임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체를 제공한다.



단, 식에서 pS는 비닐 방향족 중합체, pB는 부타디엔 중합체이고, pI는 이소프렌 중합체이다.

본 발명에 따르는 공중합체는 스티렌 중합체 블록과 부타디엔 중합체 블록 사이에 이소프렌 중합체 블록이 삽입된 구조를 가짐으로써, 높은 인장 강도를 가지고 있으며, 구성 요소의 함량의 변량이 가능하게 함으로써 용도에 따른 적절한 물성 구현을 가능하게 한다.

【색인어】

블록 공중합체, 스티렌, 부타디엔, 이소프렌, 열가소성 탄성체

【명세서】

【발명의 명칭】

3원 블록 공중합체 및 제조방법{Ternary block copolymer and manufacturing method of the same}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 비닐 방향족 중합체와 부타디엔 중합체로 구성되는 블록 공중합체에 관한 것으로서, 비닐 방향족 중합체와 부타디엔 중합체 블록에 공역디엔 블록이 첨가된 구조를 가지는 블록 공중합체에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 기계적 강도가 향상된 비닐 방향족 중합체와 부타디엔 중합체의 블록 공중합체에 관한 것이며, 블록 공중합체의 상대적 함량 조절에 의하여 열가소성 탄성체로서의 물성 구현이 용이한 블록 공중합체의 구조 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

<2> 비닐 방향족 단량체의 고분자 블록과 공역디엔 고분자 블록으로 이루어진 스티렌계 블록 공중합체는 (Styrenic Block Copolymer) 일반적으로 삼중블록 혹은 이중블록의 구조를 가지고 있으며, 열가소성 탄성체의 성질을 가지고 있다. 이중 공역디엔 단량체로 부타디엔이 사용되었을 경우 얻어지는 SBS(*polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene*)는 스티렌계 블록 공중합체(SBC, styrenic block copolymer)의 대표적인 고분자라고 할 수 있다. SBS는 경질 고분자인 스티렌 중합체 블록과 탄성이 높은 연질

고분자인 부타디엔 중합체 블록으로 이루어진 삼중 블록 구조를 가지고 있으며, 이러한 구조적인 특징은 높은 응용성을 제공하고 있다. 두 종류의 중합체 블록은 서로 섞이지 않으며, 미세 상 분리를 이루고 있고, 블록 공중합체의 이러한 현상은 블록사이의 공유 결합으로 이루어져 있다는 점에서 일반적인 고분자 혼합에서 발생하는 상 분리와 구별된다. 즉, 중심 블록이 탄성체 고분자이고, 양쪽에 유리상의 고분자 블록을 가지고 있음으로 하여, 마치 양 말단의 고분자 블록이 형성하는 견고한 유리상 사이에 탄성을 가지고 있는 중심블록의 고분자사슬로 연결된 형상을 갖게 되는 것이다. 따라서 이 고분자 물질은 유리상을 형성하는 고분자가 제공하는 열가소성과 기계적 강도를 가지며, 동시에 중심 블록인 탄성체 고분자는 기계적인 응력을 고분자 사슬에 저장할 수 있는 탄성을 갖게 된다. 따라서 SBS는 열가소성 수지의 특성과 탄성체의 특성을 동시에 가지고 있는 열가소성 탄성체로서 개질 아스팔트, 컴파운딩, 신발부품, 접착제 등 광범위한 응용분야에 사용되고 있다. 한편 스티렌 중합체와 이소프렌 중합체로 부터 얻어지는 삼중 블록 구조의 SIS (polystyrene-*block*-polyisoprene-*block*-polystyrene)는 주로 점착제나 접착제 소재로 사용된다.

<3> 스티렌과 부타디엔 그리고 이소프렌으로 이루어지는 3원 공중합체에 대하여는 여러 구조의 블록 공중합체가 제시되고 있다. 이소프렌 중합체의 블록 말단에 부타디엔 중합체의 블록을 도입하여 커플링 효율을 향상시키는 방법에 대하여는 미합중국 특허 제 3,692,874호에 제시되어있다. 또한 제 5,292,819호와 5,399,627호

에서는 $(pS-pI-pB)nX$ ($n>2$)의 식으로 나타내지는 래디알 구조의 공중합체에 대하여 제시하고 있다. 커플링을 원활하게 하기 위하여 도입되는 pB 블록의 함량은 10중량% 이하, 특히 5중량% 이하를 제시하고 있다. 발표된 논문(JPS vol 36 1743-53, 1998)에 의하면, 벤젠 용매하에서 이소프렌 말단의 중합체를 디클로로디메틸실란으로 커플링 반응을 실시하면 20시간 후에 79%의 커플링 비율을 나타내는 것으로 보고하고 있다. 이 논문에 의하면 커플링 비율에 영향을 미치는 주요 인자로 반응 말단의 입체장애 효과를 거론하였다. 이소프렌의 경우, 말단의 메틸기에 의한 입체 장애 효과가 부타디엔에 비해 커서 커플링 비율이 낮은 것으로 해석하였다. 이 경우에는 커플링 효율을 향상시키기 위하여 단지 소량의 부타디엔 블록이 첨가되며 전체적인 탄성체 효과는 이소프렌 블록에서 얻어진다. 따라서 이렇게 얻어진 블록 공중합체는 기본적으로 스티렌 중합체와 이소프렌 중합체의 블록으로 이루어진 SIS의 물성을 가지고 있다.

<4> 또한 열 안정성을 향상시키기 위하여 이소프렌 블록과 부타디엔 블록을 함께 도입한 예들이 있다. 일반적으로 부타디엔 고분자는 고온에서 가교 반응이 일어나므로 점도가 증가하고 이소프렌 고분자는 가열하면 원자간의 결합이 해체됨에 따라 점도가 감소한다. 따라서 이소프렌 블록과 부타디엔 블록을 함께 도입함으로써 고온에서의 점도변화가 상쇄되어 열 안정성을 향상시키는 방법에 대하여 제시된 예들이 있다.

<5> 미합중국 특허 4,120,915 호에서는 S-D₁-D₂로 나타내어지는 스티렌과 공역디엔 그리고 제 2의 공역디엔으로 이루어지는 블록 공중합체에 대하여 제시하고 있다. 부타디엔과 이소프렌으로 나타내어지는 공역디엔의 블록을 함께 도입함으로써 열 안정성의 향상을 목표로 하고 있다. 그러나 이 고분자는 스티렌 함량이 70%이상인 수지 고분자이므로

이러한 블록 도입에 의한 물성 향상에 대하여 기술하고 있지 않다. 또한 다중 커플링제를 사용하여 제조되는 다중가지의 분자구조를 가지고 있음을 특징으로 하고 있다.

<6> 미합중국 특허 제 5,532,319호와 5,583,182호에 의하면 비닐 방향족-이소프렌 블록 공중합체 말단에 부타디엔 블록을 도입하여 형성되는 (S-B-I)_nX형태의 3원 블록 공중합체를 사용하여 열 안정성을 향상시킴으로써 핫멜트 접착제 제조시에 시간에 따른 점도의 감소를 방지하는 방법을 제시하고 있다.

<7> 그러나 위에서 언급한 대부분의 연구는 비닐 방향족-이소프렌 블록 공중합체의 제조시에 커플링 반응 속도 개선이나 고분자의 열 안정성 향상을 위하여 비닐 방향족-이소프렌 블록 공중합체 말단에 소량의 부타디엔을 첨가하는 연구가 대부분이었으며, 비닐 방향족 성분의 함량을 조절하면서 비닐 방향족-부타디엔 블록 공중합체의 기계적 물성 향상을 위한 이소프렌의 사용에 대하여는 보고되지 않고 있다.

<8> 상업화된 SBS 제품들은 약 30중량%의 스티렌 함량을 가지고 있는 것이 일반적이다. 이보다 스티렌 함량이 적으면 기계적 강도가 급격히 저하되므로, 상기 스티렌 함량은 열가소성 탄성체로서의 특성을 지니기 위하여 상분리가 효과적으로 일어날 수 있는 경계점이라고 할 수 있다. 그러나 스티렌 함량은 용융점도(melt viscosity), 용액점도(solution viscosity) 등 블록 공중합체의 가공성에 영향을 미치는 지표와 인장강도(tensile strength), 경도(hardness) 등 기계적 물성에 영향을 미친다. 사용되는 용도에 따라 이러한 물성들의 변화가 요구되고, 따라서 스티렌 함량이 변화된 소재가 요구되고 있다. 반면, 부타디엔 대신에 이소프렌이 사용된 SIS에서는 비닐 방향족-이소프렌 블록 공중합체는 비닐 방향족-부타디엔의 경우에 비해 두 성분간의 용해도 상수 차이가 크기 때문에 비닐 방향족 성분의 조성이 15중량% 정도에서도 충분한 기계적 물성을 나타내고

있다. 열역학적 이론을 따르면, 블록공중합체의 상분리는 블록을 이루는 물질의 상용지수, 블록 공중합체의 분자량 및 각 구성요소의 상대적 함량에 따른다. (Hamley, I. W., The Physics of Block Copolymers; Oxford University Press; Oxford, U.K. 1998) 상용지수는 블록을 형성하는 물질의 용해 상수(solubility parameter) 차이에 의하여 결정된다. 이 세가지 요소는 독립적으로 작용하는 것이 아니라, 상호 관계에 의하여 전체적인 상 분리를 결정한다. 따라서 구성요소의 상대적 함량을 변화시키며 만족스런 상 분리 효과, 즉 결과적으로 열가소성 탄성체의 물성을 구현하려면, 다른 요소 즉 상용 지수나 분자량에 의한 효과로 보상되도록 적절하게 조절하여야 한다. 본 발명은 이러한 관점에서 블록 공중합체의 상분리 효과와 그에 따르는 적절한 물성 구현을 위하여 상분리에 미치는 열역학적 변수들을 심도있게 고찰한 끝에 얻어진 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9> 본 발명의 목적은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 기계적 물성이 우수하며, 블록 공중합체 구성물질의 상대적 함량 조절이 용이하고 그에 따른 적절한 물성의 구현이 가능한 비닐 방향족-부타디엔 블록 공중합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<10> 상기와 같은 본 발명의 목적은 오중 블록 공중합체로서 하기 식(1)로 표시되고, 하기 식중 pB는 1,4 구조가 70%이상이고 분자량은 50,000~400,000이며, pS의 함량은 10 ~

50%이고, pB와 pI의 함량은 무게비로 $pB/pI \geq 1$ 임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체에 의해 달성된다.

<11> $pS-pI-pB-pI-pS$ (1)

<12> 단, 식에서 pS는 비닐 방향족 중합체, pB는 부타디엔 중합체이고, pI는 이소프렌 중합체이다.

<13> 본 발명이 제시하는 블록 공중합체는 비닐 방향족 중합체 블록과 부타디엔 중합체 블록 사이에 이소프렌 중합체 블록이 첨가된 구조의 3원 블록 공중합체의 구조를 가지고 있으며, 비닐 방향족 성분과 이소프렌 중합체의 용해도 상수 차이에 의하여 기계적 물성이 향상된 열가소성 탄성체로서의 특성을 구현하고 있음을 특징으로 하고 있다.

<14> 이하, 본 발명의 블록 공중합체 및 그 제조방법에 관하여 설명한다.

<15> 본 발명이 제시하는 블록 공중합체는 $pS-pI-pB-pI-pS$ 의 식으로 표시되는 5중 블록 공중합체이며, pS는 비닐방향족 중합체, pB는 부타디엔 중합체이고, pI는 이소프렌 중합체이며, pB는 1,4구조가 70 % 이상이며,

<16> 분자량은 50,000 ~ 400,000 의 범위이고, 비닐 방향족 중합체의 함량은 10 ~ 50%이며, pB와 pI의 함량은 무게비로 $pB/pI \geq 1$ 인 블록 공중합체이다.

<17> 본 발명에 적용되는 비닐 방향족 중합체는 스티렌, α -메틸스티렌과 σ -메틸스티렌,

p-메틸스티렌, *p-tert*-부틸스티렌 등 방향족 고리에 알킬기가 치환된 스티렌 류 화합물의 중합체이다. 바람직한 비닐 방향족 중합체로는 스티렌, α -메틸스티렌 및 *p*-메틸스티렌의 중합체이다. 더욱 더 바람직하기로는 스티렌의 중합체이다.

<18> 블록 공중합체는 미세 상분리에 의하여 열가소성 탄성체 성질을 가지게 된다. 이론에 따르면 블록 공중합체의 상분리는 분자량, 블록중합체의 함량, 그리고 상용지수(χ)에 의하여 영향을 받는다. 그리고 상용지수는 아래 식 ①에 나타난 바와 같이 각 블록을 구성하는 중합체의 용해 상수값(δ)의 차이에 의하여 결정된다.

<19>
$$\chi_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT \geq 0 \quad \dots\dots\dots ①$$

<20> 상용지수는 양의 값이며 상용지수가 클수록 즉, 두 구성요소의 용해 상수값의 차이가 클수록 블록 공중합체의 미세 상 분리가 잘 일어난다. 용해 상수값은 문헌에 알려진 바에 의하면 (Robert E. Cohen, D. E. Wilfong, *Macromolecules*, 1982, 15, 370) 스티렌 중합체는 대략 $9.12 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, 1,4-부타디엔 중합체는 $8.38 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, 1,4-이소프렌 중합체는 $8.22 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 이다. 또한 α -메틸스티렌은 $8.62 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, *o*-메틸스티렌은 $9.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, *p*-메틸스티렌은 $9.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 의 값을 가지고 있다. (Husan Ahmed, M. Yassen, *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19, 858) 따라서 스티렌과 이소프렌으로 이루어진 블록 공중합체는 스티렌과 부타디엔으로 이루어진 블록 공중합체보다 큰 값의 상용지수값을 가지고 있으며, 미세 상 분리에 더 유리함을 보이고 있다. 따라서 본 발명이 제시하는 블록 공중합체는 SBS의 블록 구조에 있어서 pS블록과 pB 블록 사이에 상분리에 유리한 pI블록이 삽입된 형태의 pS-pI-pB-pI-pS 구조를 가지고 있음을

특징으로 하고 있다. 이러한 블록의 순서는 매우 중요하며 pS블록과 pB블록 사이에 pI블록이 삽입됨에 따라 상분리가 용이해지고, 그에 따라 상분리에 미치는 다른 인자인 분자량과 블록 중합체의 상대적 함량을 변화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 효과적인 상분리의 결과로 열가소성 탄성체의 물성 구현이 효과적이며, 특히 기계적 강도의 향상을 기대할 수 있다.

<21> 부타디엔 중합체는 화학구조에 있어서 크게 1,4-polybutadiene과 1,2-polybutadiene으로 나누어 질 수 있다. 음이온 중합으로 제조되는 부타디엔 중합체는 대부분 1,4 구조를 가지고 있으며 1,2-구조는 10 % 내외의 함량으로 얻어지는 것이 일반적이다. 그러나 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)과 같은 에테르 (ether)류, 혹은 테트라메틸에틸렌디아민(tetramethylethylenediamine)등과 같은 아민(amine)류의 첨가에 의하여 그 함량이 증가될 수 있다. 본 발명에 따르면 바람직한 pB 블록은 1,4 구조의 함량이 70 % 이상이다.

<22> 이소프렌 블록을 삽입하여 스티렌-부타디엔 블록 공중합체의 물성을 개선시키기 위해서는 함유되는 이소프렌 중합체의 함량이 부타디엔 중합체의 함량보다 많지 않아야 한다. 따라서, 탄성체 특성을 나타내는 pI와 pB의 전체 함량에서 pI의 함량은 50%가 넘을 수 없으며, 바람직한 pB의 함량은 무게비로 나타냈을 경우 $pB/(pB+pI) \geq 0.5$ 로 혹은 $pB/pI \geq 1$ 로 나타내어진다.

<23> 3원 블록 공중합체에서 비닐 방향족 중합체의 함량은 10~95% 이내에서 적용할 수 있으나, 적절한 기계적 강도와 용도를 위해서 바람직한 비닐 방향족 중합체인 pS 블록의 함량은 5~50%이며 더욱 더 바람직하기로는 5~35% 범위이다. 비닐 방향족 중합체 블록의 분자량은 특정한 값일 필요는 없으나, 기계적 물성과 일반적인 응용 물성을 유지하기 위

해서는 5,000~30,000 정도의 범위에서 가능하며, 바람직하기로는 8,000~20,000 정도의 범위이다. 3원 블록 공중합체의 분자량은 50,000~400,000의 범위에서 가능하며, 바람직하기로는 80,000~300,000인 것이다.

- <24> 본 발명이 제시하는 블록 공중합체의 제조방법은 오중 블록 공중합체로서 pS-pI-pB-pI-pS로 표시되며, pS는 비닐방향족 중합체, pB는 부타디엔 중합체이고, pI는 이소프렌 중합체이며, pB는 1,4구조가 70 %이상이며, 분자량은 50,000 ~ 400,000 의 범위이고, 비닐 방향족 중합체의 함량은 10 ~ 50%이며, pB와 pI의 함량은 무게비로 $pB/pI \geq 1$ 인 블록 공중합체로서,
- <25> 비활성 탄화수소계 용매에서 유기리튬 개시제를 사용하여 비닐방향족 단량체를 첨가하여 소진될 때까지 중합하여 리빙 중합체를 합성하는 단계;
- <26> 상기 리빙 중합체에 이소프렌 단량체를 첨가하고 소진될 때까지 중합하여 디블록 리빙 중합체를 합성하는 단계;
- <27> 상기 디블록 리빙 중합체에 부타디엔 단량체를 추가로 첨가하여 소진될 때까지 중합하여 트리블록 리빙 중합체를 합성하는 단계; 및
- <28> 상기 트리블록 리빙 중합체에 결합제를 첨가하여 커플링 반응을 실시하는 단계로 구성되는 블록 공중합체의 제조 방법이다.
- <29> 이와 같은 본 발명이 제시하는 제조방법에 대하여 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<30> 본 발명은 비닐 방향족 단량체와 부타디엔 블록공중합체에 이소프렌 중합체 블록을 첨가하여 비닐 방향족 중합체와 이소프렌 중합체 사이의 용해도 상수 차이를 이용하여 기계적 물성을 향상시킨 비닐 방향족-이소프렌-부타디엔 3원 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<31> 본 발명의 블록 공중합체의 중합단계를 상세히 설명하면, 1단계로서, 비활성 탄화수소계 용매 하에서 비닐방향족 단량체와 유기리튬 개시제를 투입하여 소진될 때까지 중합하여 충분히 고분자화 되도록 한다([비닐방향족 중합체]-Li). 본 발명에서 비닐방향족 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌, σ -메틸스티렌, p -메틸스티렌, p -tert-부틸스티렌 및 1,3-디메틸스티렌 중에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있는 바, 가장 바람직하기로는 스티렌이다. 그리고, 중합용 비활성 탄화수소계 용매로는 음이온 중합용으로 통상 알려진 용매 중에서 선택하여 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 시클로헥산 또는 시클로펜탄과 같은 환상 지방족 탄화수소계 용매, n -헥산 또는 n -헵탄 등과 같은 선형 지방족 탄화수소계 용매 등을 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 시클로헥산, 시클로헥산과 n -헥산의 혼합물, 시클로헥산과 n -헵탄의 혼합물을 사용하는 것이다. 또한, 유기리튬 개시제로는 음이온 중합용으로 통상 사용하는 것 중에서 선택하여 사용할 수 있는 바, 바람직하기로는 n -부틸리튬 또는 sec -부틸리튬을 사용하는 것이다. 2단계에서는 상기 고분자에 이소프렌 단량체를 첨가하여 소진될 때까지 중합하여 비닐방향족 블록-이소프렌 중합체 블록-Li 타입의 디블록 리빙 중합체를 합성한다([비닐방향족 중합체]-[이소프렌 중합체]-Li). 3단계에서는 상기 디블록 공중합체에 부타디엔을 첨가하여 트리블록 공중합체를 합성한다([비닐방향족 중합체]-[이소프렌 중합체]-[부타디엔 중합체]-Li). 마지막 커플링 단계는 상기 트리블록 공중합체에 리빙 중합체 음이온과 반응하여 결합할 수 있

는 결합작용기를 가지고 있는 결합제(coupling agent)를 투입하여 3원 블록 공중합체를 제조하는 것이다([비닐방향족 중합체]-[이소프렌 중합체]-[부타디엔 중합체]-[이소프렌 중합체]-[비닐방향족 중합체]). 결합작용기는 음이온 과 반응할 수 있는 할로젠이나 이중 결합, 에스터기등이 될 수 있다. 결합제로는 2개의 결합작용기를 가지고 있는 디브로모 에탄(dibromoethane), 디클로로 에탄(dichloroethane), 디브로모 메탄(dibromomethane), 디클로로 메탄(dichloromethane)과 같은 디할로젠화 알칸과, 디클로로 디메틸틴(dichlorodimethyltin), 디클로로 디페닐틴(dichlorodiphenyltin), 디클로로 디메틸실란(dichlorodimethylsilane), 디클로로 디페닐실란(dichlorodiphenylsilane)이 있으며, 3개의 결합작용기를 가지고 있는 트리클로로 메틸실란(trichloromethylsilane), 트리클로로 페닐실란(trichlorophenylsilane), 트리클로로 메틸틴(trichloromethyltin), 트리클로로 페닐틴(trichlorophenyltin)등이 있으며, 4개의 결합 작용기를 가지고 있는 테트라클로로실란(tetrachlorosilane), 테트라브로모실란(tetrabromosilane), 테트라클로로틴(tetrachlorotin), 테트라브로모틴(tetrabromotin)이 있으며, 2개이상의 이중결합을 가지고 있는 경우로서 디비닐벤젠(divinylbenzene)이 있으며, 이 중에서 한 개이상 선택하여 사용할 수 있다. 2개의 결합작용기를 가지고 있는 결합제를 사용한 경우에는 선형(linear) 구조의 블록 고분자가 얻어지며, 3개 이상의 결합작용기를 가지고 있는 결합제를 사용한 경우에는 래디알(radial) 구조의 블록 고분자가 얻어진다.

<32> 상기 중합 반응의 각 단계별 온도는 동일한 온도조건 또는 상이한 온도조건 모두에서 가능하며, 항온조건이나 단열조건 모두 가능하다. 가능한 반응온도의 범위는 -10~150℃이며, 바람직하기로는 10~100℃이다. 3원 블록 공중합체에서 커플링 반응 전후 모

두 비닐방향족 함량은 10~95% 이내에서 적용할 수 있으나, 적절한 기계적 강도와 용도를 위해서는 비닐방향족 함량 5~50중량% 인 것이 바람직하며, 가장 바람직하기로는 5~35중량% 범위인 것이다. 비닐방향족 블록의 분자량은 특정한 값일 필요는 없으나, 기계적 물성과 응용물성을 유지하기 위해서는 5,000~30,000 정도의 범위에서 가능하며, 바람직하기로는 8,000~20,000의 범위이다. 커플링 반응 이후의 3원 블록 공중합체의 분자량은 50,000~400,000의 범위에서 가능하며, 바람직하기로는 80,000~300,000인 것이다. 커플링율은 10~100% 이내에 적용할 수 있으나, 균형적인 용도 적용을 위해서는 30~100%가 바람직하며, 가장 바람직한 것은 50~100% 범위인 것이다.

<33> 이하, 본 발명을 실시 예에 의거하여 상세히 설명하면 다음과 같으며, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<34> 실시예 1

<35> 질소 분위기하의 2L 내압 반응기에 시클로헥산 960g과 스티렌 24g을 혼합한 후, 60℃에서 n-부틸리튬 0.0023몰을 첨가하여 반응을 개시하였다. 중합 반응이 진행되어 최고 온도에 도달한 지 10분 후에 이소프렌 24g을 첨가하여 중합반응을 실시하였으며, 이소프렌의 중합온도가 최고온도에 도달한 지 2분 후에 부타디엔 112g을 첨가하여 중합시켰다. 중합온도가 최고온도에 도달한 지 3분 후에 디클로로디메틸실란 0.001몰을 첨가하여 결합반응을 실시하였다. 중합된 폴리머 용액에 메틸알콜 소량을 첨가하여 리빙폴리머의 활성을 완전히 제거하고, 산화 방지제를 첨가하였다. 이후 스팀을 사용한 탈 용매공정을

거쳐 폴리머 크럼을 회수하였다. 폴리머 크럼을 롤밀(roll mill)을 이용하여 건조하였다.

<36> 실시예 2

<37> 실시예 1과 같은 방법으로 중합을 실시하되 첨가되는 이소프렌의 양을 40g으로하고 부타디엔의 양을 96g으로 하였다.

<38> 실시예 3

<39> 실시예 1과 같은 방법으로 중합을 실시하되 첨가되는 이소프렌의 양을 56g으로하고 부타디엔의 양을 80g으로 하였다.

<40> 비교예 1

<41> 질소 분위기하의 2L 내압 반응기에 시클로헥산 960g과 스티렌 24g을 혼합한 후, 60℃에서 n-부틸리튬 0.0023몰을 첨가하여 반응을 개시하였다. 발열반응이 진행되어 최고 온도에 도달한 지 10분 후에 부타디엔 136g을 첨가하여 중합 반응을 실시하였다. 부타디엔 중합온도가 최고온도에 도달한 지 3분 후에 디클로로디메틸실란 0.001몰을 첨가하여 결합 반응을 실시하였다. 중합된 리빙 폴리머 용액에 중합종결제로 메틸 알콜 소량을 첨가하여 리빙폴리머의 활성을 완전히 제거하고, 산화 방지제를 첨가하였다. 이후 스티프를 사용하여 탈 용매공정을 거쳐 폴리머 크럼을 얻은 후, 110℃의 롤밀(roll mill)을 이용하여 건조하였다.

<42> 실시예 4

<43> 실시예 1, 2, 3 및 비교 예 1에서 얻어진 시료들에 대하여 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 분자량을 얻었으며, 롤 밀에 의하여 건조된 폴리머를 핫프레스를 이용하여 쉬트를 제조하였다. 제조한 쉬트로부터 아령형의 물성 시편을 절단하고 인장시험기(Instron)를 이용하여 기계적 물성을 측정하였다. GPC분석 결과 및 인장 강도 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

<44> 【표 1】

구분	비교예 1	실시예		
		1	2	3
스티렌 (g)	24	24	24	24
이소프렌 (g)	-	24	40	56
부타디엔 (g)	136	112	96	80
이소프렌 함량, wt. %	0	15	25	35
분자량 (g/mol)	276,000	243,000	279,000	251,000
커플링 율 (%)	84	82	69	72
인장강도 (kgf/cm ²)	22	30	93	126
신율 (%)	400	550	1100	1250
300% 탄성율(kgf/cm ²)	18	18.5	18.4	18.2

<45> 상기와 같은 결과로부터 비교예의 조건에서 볼 수 있듯이 스티렌 중합체와 부타디엔 중합체 블록으로 이루어진 공중합체는 낮은 인장 강도를 가지고 있으나, 스티렌 중합체와 부타디엔 중합체 블록 사이에 이소프렌 블록 중합체 블록이 삽입됨으로서, 그리고 이소프렌의 함량이 증가됨에 따라 공중합체의 인장 강도가 증가함을 알 수 있다.

【발명의 효과】

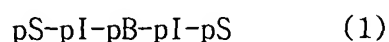
<46> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 구조를 가지는 공중합체는 스티렌 중합체 블록과 부타디엔 중합체 블록 사이에 이소프렌 중합체 블록이 삽입된 구조를 가짐

으로써, 높은 인장 강도를 가지고 있으며, 구성 요소의 함량의 변량이 가능하게 함으로써 용도에 따른 적절한 물성 구현을 가능하게 한다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

오중 블록 공중합체로서 하기 식(1)로 표시되고, 하기 식중 pB는 1,4 구조가 70% 이상이고 분자량은 50,000~400,000이며, pS의 함량은 10 ~ 50%이고, pB와 pI의 함량은 무게비로 $pB/pI \geq 1$ 임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체.



단, 식에서 pS는 비닐 방향족 중합체, pB는 부타디엔 중합체이고, pI는 이소프렌 중합체이다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 비닐 방향족 중합체는 스티렌, α -메틸스티렌과 o -메틸스티렌, p -메틸스티렌, p -*tert*-부틸스티렌의 군에서 선택된 1종 이상 단량체의 중합체임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 비닐 방향족 중합체는 스티렌의 중합체임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 비닐 방향족 중합체의 함량은 5~35중량%임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체.

【청구항 5】

제 1항 또는 제 4항에 있어서, 상기 비닐 방향족 중합체의 분자량은 8,000~20,000 범위임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체.

【청구항 6】

비활성 탄화수소계 용매에서 유기리튬 개시제를 사용하여 비닐 방향족 단량체를 첨가하여 소진될 때까지 중합하여 리빙 중합체를 합성하는 단계;

상기 리빙 중합체에 공역디엔 단량체를 첨가하고 소진될 때까지 중합하여 디블록 리빙 중합체를 합성하는 단계;

상기 디블록 리빙 중합체에 부타디엔 단량체를 추가로 첨가하여 소진될 때까지 중합하여 트리블록 리빙 중합체를 합성하는 단계; 및

상기 트리블록 리빙 중합체에 결합제를 첨가하여 커플링 반응을 실시하는 단계로 구성됨을 특징으로 하는 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한항에 기재된 3원 블록 공중합체를 제조하는 방법.

【청구항 7】

제 6항에 있어서, 상기 비활성 탄화수소계 용매로는 시클로헥산, 시클로헥산과 n -헥산의 혼합물, 시클로헥산과 n -헵탄의 혼합물을 사용함을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체의 제조방법.

【청구항 8】

제 6항에 있어서, 상기 유기리튬 개시제로는 n -부틸리튬 또는 sec -부틸리튬을 사용함을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체의 제조방법.

【청구항 9】

제 6항에 있어서, 상기 결합제는 2개 이상의 결합작용기를 가진 결합제임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체의 제조방법.

【청구항 10】

제 6항에 있어서, 상기 결합제는 디클로로디메틸실란, 디클로로디페닐실란, 테트라클로로실란의 군에서 선택된 하나 이상의 결합제임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체의 제조방법.



【청구항 11】

제 6항에 있어서, 상기 커플링 반응의 커플링 율은 50~100%의 범위임을 특징으로 하는 3원 블록 공중합체의 제조방법.